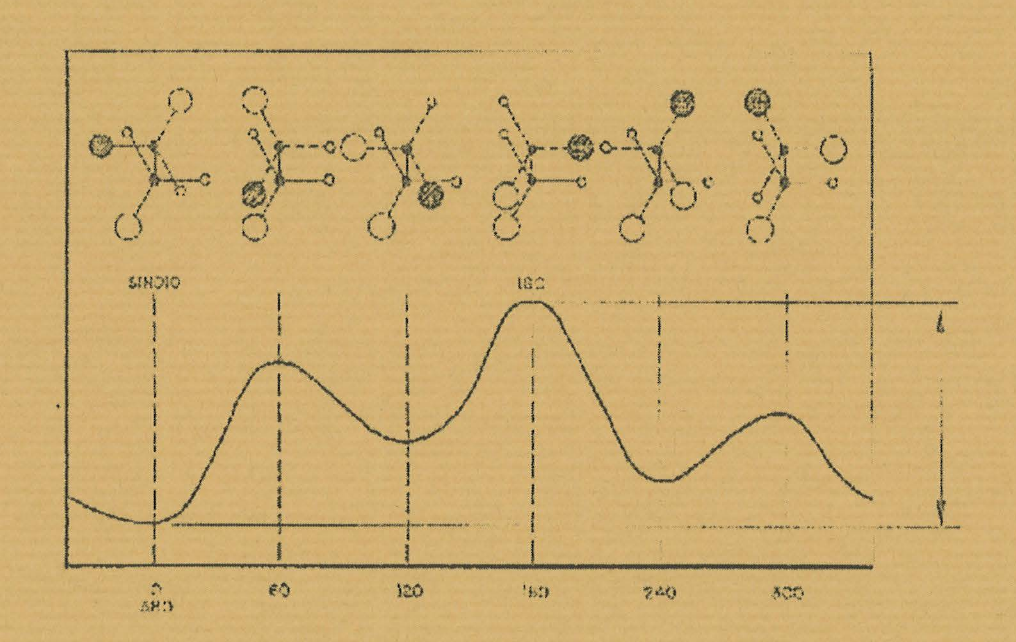
LOS PLÁSTICOS EN LA CONSTRUCCIÓN (I)

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

por

ALFONSO GARCÍA SANTOS



CUADERNOS
DEL INSTITUTO
JUAN DE HERRERA
DE LA *ESCUELA DE*
ARQUITECTURA
DE MADRID

2-30-01

LOS PLÁSTICOS EN LA CONSTRUCCIÓN
(I)
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

por

ALFONSO GARCÍA SANTOS

CUADERNOS
DEL INSTITUTO
JUAN DE HERRERA
DE LA *ESCUELA DE*
ARQUITECTURA
DE MADRID

2-30-01

CUADERNOS
DEL INSTITUTO
JUAN DE HERRERA

NUMERACIÓN

2 Área
30 Autor
01 Ordinal de cuaderno (del autor)

TEMAS

0 VARIOS
1 ESTRUCTURAS
2 CONSTRUCCIÓN
3 FÍSICA Y MATEMÁTICAS
4 TEORÍA
5 GEOMETRÍA Y DIBUJO
6 PROYECTOS
7 URBANISMO
8 RESTAURACIÓN

Los plásticos en la construcción (I).
Estructura y propiedades.

Instituto Juan de Herrera.
Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid.
Composición y maquetación: Daniel Álvarez Morcillo.
CUADERNO 63.02 / 2-30-01
ISBN: 84-95365-03-0 (obra completa)
ISBN: 84-9728-167-5 (los plásticos en la construcción I; 2ª edición)
Depósito Legal: M-28251-2005

Preparados por D. Alfonso García Santos.
Dr. Arquitecto.
Profesor Titular del Departamento de Construcción y Tecnología Arquitectónica.
E.T.S.A.M.

INDICE

1/ QUÉ ES UN MATERIAL PLÁSTICO

2/ DE QUÉ ESTÁ COMPUESTO

A/ POLÍMERO SINTÉTICO

A.1/ Estructura Molecular
A.1.1/ Monómeros
A.1.2/ Macromoléculas
A.1.3/ Tipos de Macromoléculas
A.1.4/ Características Generales de las Macromoléculas
A.1.4.1/ Constitución
A.1.4.2/ Conformación
A.1.4.3/ Configuración

A.2/ Macroestructura
A.2.1/ Estructura Amorfa
A.2.2/ Estructura Paracristalina
A.2.2.1./ Cristalinidad Molecular
A.2.2.2/ Cristalinidad Macromolecular
A.2.3/ Estructura Elastomérica

A.3/ Relación entre Estructura y Propiedades
A.3.1/ Movilidad Molecular
A.3.2/ Comportamiento Viscoelástico
A.3.2.1/ Influencia de la Temperatura
A.3.2.2/ Influencia de la Cristalinidad
A.3.2.3/ Influencia de los Enlaces Cruzados
A.3.2.4/ Influencia del Peso Molecular

A.4/ Propiedades Generales de los Polímeros
A.4.1/ Propiedades Físicas
A.4.2/ Propiedades Mecánicas
A.4.3/ Propiedades Higrotérmicas
A.4.4/ Propiedades Óptico-Visuales

B./ ADITIVOS

B.1/ Estabilizantes
B.1.1/ Concepto
B.1.2/ Tipos de Estabilización
B.1.3/ Sistemas de Estabilización
B.1.4/ Aspectos Estructurales que Determinan la Estabilidad

B.2/ Colorantes
B.2.1/ Colorantes Solubles
B.2.2/ Pigmentos

B.3/ Endurecedores
B.4/ Espumantes
B.5/ Ignifugantes
B.6/ Plastificantes
B.7/ Antioxidantes
B.8/ Lubrificantes
B.9/ Extendedores
B.10/ Abrillantadores
B.11/ Pigmentos Fluorescentes
B.12/ Desmoldeantes
B.13/ Catalizadores
B.14/ Activadores

1/ QUÉ ES UN PLÁSTICO

Como arquitectos, debemos ser conscientes que los materiales plásticos se encuentran en multitud de elementos que diariamente utilizamos, que prescribimos profesionalmente. Con gran frecuencia actuamos de forma automática sin darnos cuenta de donde se encuentran los plásticos, que tipo son, ni qué propiedades poseen.

Los materiales plásticos que utilizamos en construcción son a modo de ejemplo: los adhesivos, las pinturas, la mayor parte de los laminados, los interruptores, los barnices, las bañeras, los vasos de piscinas, incluso parte de los tejidos.

Nos hemos acostumbrado a tocar plásticos sin darnos cuenta de ello, un elevadísimo porcentaje de lo que tocamos es plástico, tan así es, que cuanto tocamos otros materiales, la textura nos es extraña, es áspera, nos puede arañar o raspar.

Además, el plástico no huele, nos acostumbramos a utilizar texturas sin personalidad y a una ausencia de características olfativas, sin darnos cuenta que para nosotros el olfato es uno de los sentidos más primarios. Los antiguos barnices olían a cera, las telas olían según el material con que se habían fabricado y su olor aumentaba cuando se humedecían; el plástico no.

En relación con el sonido, cualquier material plástico o revestido con plástico, no posee un sonido vibrante, sino sordo, nunca poseerá sonidos "campaniles".

Las propiedades superficiales que poseen los plásticos no sólo influyen en todo lo que hemos comentado. También y debido a la mínima fuerza que poseen los enlaces de los plásticos, tanto en su superficie, como en su interior, les confieren un comportamiento singular en relación con el resto de los materiales que utilizamos. Todos sabemos que los materiales plásticos se limpian con gran facilidad, aunque también se ensucian con gran rapidez (pensemos en el monitor de un ordenador personal o en una televisión).

Quizá no somos conscientes del uso tan masivo del plástico porque el plástico tiene una doble utilización: como elementos constructivos, o como revestimientos.

Actualmente se han abierto nuevos campos de aplicación, como son todas las tipologías de adhesivos o revestimientos, los nuevos copolímeros; o el caso particular del teflón, con usos tan variados como revestimientos de elementos de fachadas, sartenes antiadherentes, o corbatas y pantalones en los que nos garantizan que si se manchan se pueden limpiar con un simple cepillado.

En vista de lo anteriormente expuesto y con el fin de ser operativos, debemos preguntarnos: ¿cómo podemos abordar el conocimiento de los plásticos?; ¿qué herramientas tenemos?; y por último ¿tenemos criterios para elegir uno u otro tipo de plásticos?.

Para ello tendremos que definir lo que es un plástico y lo que es un polímero sintético.

Se denominan materiales plásticos a aquellos materiales que han pasado en alguna etapa de su vida, bien en su proceso de fabricación o bien en algún momento de su existencia normalmente debido a causas térmicas, por estados de gran deformabilidad denominados comúnmente estados plásticos. Ahora bien existen muchos materiales que poseen estas características y no se denominan materiales plásticos (vidrios, cauchos y bituminosos), es necesario también que estén compuestos además por macromoléculas sintéticas, es decir producidas artificialmente de modo que por su especial longitud molecular no existan en la naturaleza.

La denominación de material plástico, por tanto, engloba a una gran multitud de materiales que sólo poseen en común las características antes mencionadas, aunque presenten propiedades diferenciadas, procesos de fabricación específicos y distintos para cada uno de ellos etc.

Además el material plástico suministrado por la industria está constituido por un componente esencial o básico que como hemos comentado es un polímero sintético, al que se le añaden unos componentes secundarios denominados modificantes, aditivos y cargas.

La denominación de estos productos plásticos suministrados por la industria es la misma denominación que la de los polímeros sintéticos que lo constituyen, produciendo una posible confusión por parte de los usuarios, y dando lugar a una percepción social del material plástico como un material de baja calidad y de poca fiabilidad, porque socialmente se está comparando al polímero base con todos aquellos plásticos que lo utilizan con diferentes componentes secundarios en cualidad y cantidad.

2/ DE QUÉ ESTÁ COMPUESTO

Se entiende por material plástico un compuesto que tiene como elemento principal a un polímero sintético, al que se puede añadir todo tipo de modificadores de propiedades (estabilizadores, espumantes, plastificantes, lubricantes...) y cargas, cuyo fin es abaratar el producto. Esto da lugar a veces a alguna confusión, ya que la denominación del plástico y la del polímero sintético base es la misma (un PVC está formado por un polímero de PVC con modificadores y cargas).

Estos son los componentes pero, ¿cómo funciona realmente un polímero sintético?.

A/ POLÍMERO SINTÉTICO

A.1/ ESTRUCTURA MOLECULAR

Los polímeros sintéticos presentan una estructura macromolecular formada sobre la base de una concatenación de monómeros. Estos monómeros son compuestos que reaccionan consigo mismos, estando constituidos por enlaces covalentes, dando lugar al polímero.

Los polímeros se basan en el carbono, que aporta sus propiedades al producto final, unas positivas y otras no tanto;

La combustibilidad de los polímeros es un obstáculo importante que limita el posible uso de los plásticos.

Por lo contrario tenemos unas ventajas respecto a otros materiales en relación con la denominada direccionalidad del enlace covalente que aporta al producto final unas propiedades que los diferencian de los demás materiales que existen, dando lugar a las propiedades derivadas de la "memoria de la forma".

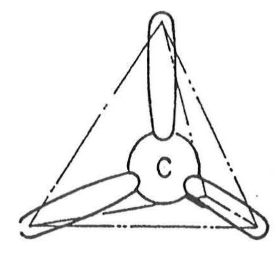
Basados en el carbono y, por tanto, orgánicos, tenemos a las maderas, las gomas, los materiales bituminosos, las ceras etc..., pero ¿qué diferencia a los plásticos de todos estos materiales?. La madera es orgánica, pero no presenta estados plásticos. Las ceras y las gomas son polímeros, pero no son sintéticos.

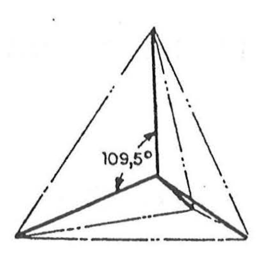
Parece un tema complicado, pero todos somos capaces de identificar y distinguir por medio del tacto, una goma de una cera, de una madera, de un plástico, y estamos sin darnos cuenta reconociendo la estructura de la materia de cada uno de ellos. Descendiendo al detalle, todos somos capaces de distinguir un laminado de PVC de un laminado de melamina en función de la temperatura que poseen en estado de reposo (cálido y frío respectivamente).

Somos capaces de identificar la estructura interna del material, pero tenemos que ser capaces de identificar cuál es.

A.1.1/ MONÓMEROS

Los monómeros están compuestos por varios átomos, normalmente de carbono y a veces, de silicio, unidos entre sí por medio de enlaces covalentes, quedando el resto de los electrones de valencia unidos a elementos químicos diversos, que denominaremos elementos laterales del monómero.





Los monómeros presentan características específicas que los definen como elementos inestables, por poseer enlaces covalentes duplicados o triplicados (denominados también monómeros bifuncionales o trifuncionales). Debido a las características electrostáticas similares de las nubes electrónicas estos enlaces estarán sometidos a una repulsión muy fuerte entre las dos o tres nubes electrónicas compartidas, formando ángulos de 109'5°.

Tipos de monómeros

	Bifuncional	Trifuncional
Simples		
Complejos		

A.1.2/ MACROMOLÉCULAS

La repulsión de las nubes electrónicas provocará la ruptura de estos enlaces compartidos, liberando los electrones de valencia y posibilitando su unión con aquellos elementos que se encuentren próximos y en situación análoga. Este proceso se denomina polimerización y da lugar a largas cadenas moleculares, cuya delimitación depende más de las condiciones formales del molde que de las características del enlace en sí.

C = C → C ⌒ C → □ — C — C — □

□ — C ≡ C — □ → □ — C ⌒ C — □ → □ — C — C — □

La existencia de enlaces dobles o triples, así como los tipos de monómeros, en conjunción con las características de éstos, da lugar a diferentes tipos de cadenas moleculares, lineales en el caso de los monómeros bifuncionales dobles y espaciales en el caso de los enlaces bifuncionales complejos y en los trifuncionales.

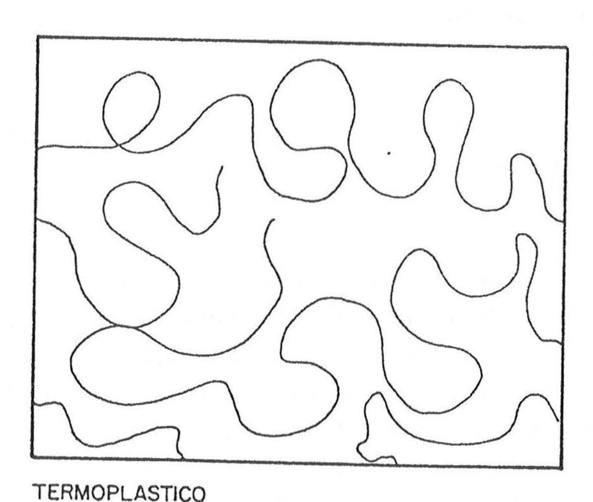
La longitud de las macromoléculas diferencia a los polímeros naturales de los sintéticos, ya que aquellos tienen menor longitud que éstos.

A.1.3/ TIPOS DE MACROMOLÉCULAS

El tipo de cadena molecular influye decisivamente en las propiedades del polímero, siendo el responsable de la existencia de dos grandes grupos de polímeros sintéticos, llamados termoplásticos y termoestables.

- Los Termoplásticos.

Son aquellos polímeros sintéticos que poseen moléculas de tipo lineal, y se obtienen por adición de monómeros simples en un proceso de polimerización denominado "de adición".

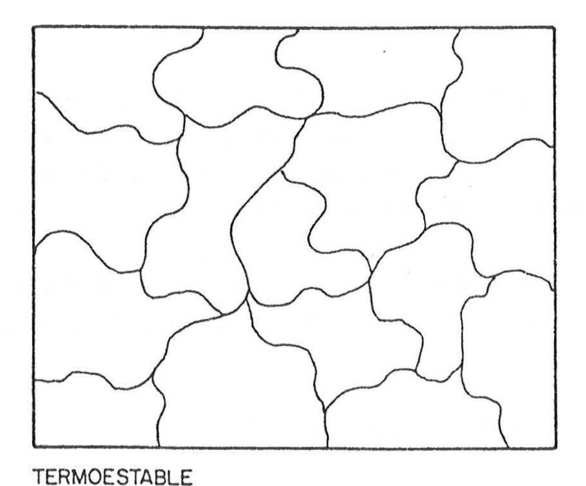


TERMOPLASTICO

[A] + [B] → [A]—[B]

- Los Termoestables.

Son aquellos polímeros sintéticos que poseen moléculas espaciales, obteniéndose por unión de monómeros complejos en un proceso de polimerización denominado "de condensación", debido a la presencia de vapor de agua en el polímero obtenido, producida por la presencia de grupos OH en los monómeros.



TERMOESTABLE

$C + D \longrightarrow C{-}D + H_2O$

Existe también un tercer grupo denominado polímeros *termoendurecidos o termoendurentes,* como estadio intermedio entre los anteriores, que se obtiene por conversión de termoplásticos en termoestables mediante la adición de catalizadores que provocan el entrelazamiento de las macromoléculas.

Pero como arquitectos, ¿por qué nos interesa saber si los plásticos que utilizamos son termoplásticos o termoestables?.

Porque ante aumentos de la temperatura, las macromoléculas termoplásticas, presentan estados de deformación previos a la carbonización, a diferencia de los termoestables que no presentan deformaciones viscosas previas a la carbonización y, por tanto, tienen más dureza superficial y son más estables. Por ejemplo, se ha puesto de moda la utilización de laminados de PVC en el mobiliario de las cocinas, en lugar de los laminados de melamina formaldehído, aunque presenta menos resistencia superficial, mayor factor de ensuciamiento, mayor envejecimiento con pérdida del color, y, además, mayor facilidad de combustión.

Un procedimiento para identificar los plásticos termoplásticos de los termoestables consiste en valorar la sensación térmica al tacto que sentimos con la palma de la mano. Si cogemos dos muestras que hayan estado en las mismas condiciones, notaremos más fría la muestra termoestable y más caliente la muestra termoplástica.

A.1.4/ CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS MACROMOLECULAS.

Una vez definidas las características del enlace y los tipos de moléculas, es necesario analizar las características genéricas que presentan las moléculas de los polímeros sintéticos y sus posibilidades de estructuración, como son las siguientes: constitución, conformación y configuración.

Estos tres indicadores nos permiten identificar no sólo el tipo de plástico, sino también sus propiedades, para poder abordar los criterios de su utilización.

A.1.4.1/ CONSTITUCIÓN

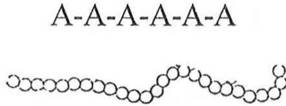
Hace referencia a los tipos de átomos que integran el polímero, así como a su distribución, longitud, peso molecular, etc. La falta de selectividad del enlace, con respecto a los grupos laterales que pueda presentar el monómero colindante, hace posible producir moléculas que presenten una disparidad de monómeros.

Dependiendo de los diferentes tipos de monómeros utilizados para crear una macromolécula, podemos obtener:

- Homopolímero:

  Cuando se utiliza un único tipo de monómero.

  A-A-A-A-A-A



- Copolímero.

  Cuando se utilizan diversos monómeros, pudiendo obtenerse las siguientes organizaciones.

  . Aleatorio A-B-B-A-A-B-A-B-



  . Regular A-B-A-B-A-B-A-B-



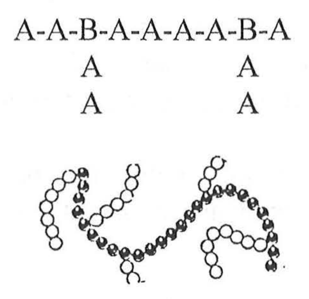
  . Bloque A-A-B-B-A-A-B-B-



- Polímero ramificado.

  Cuando se utilizan monómeros bifuncionales y trifuncionales.

A-A-B-A-A-A-A-B-A
A A
A A



Pero, como arquitectos, ¿para que nos vale este indicador?.

Básicamente para dos cosas:

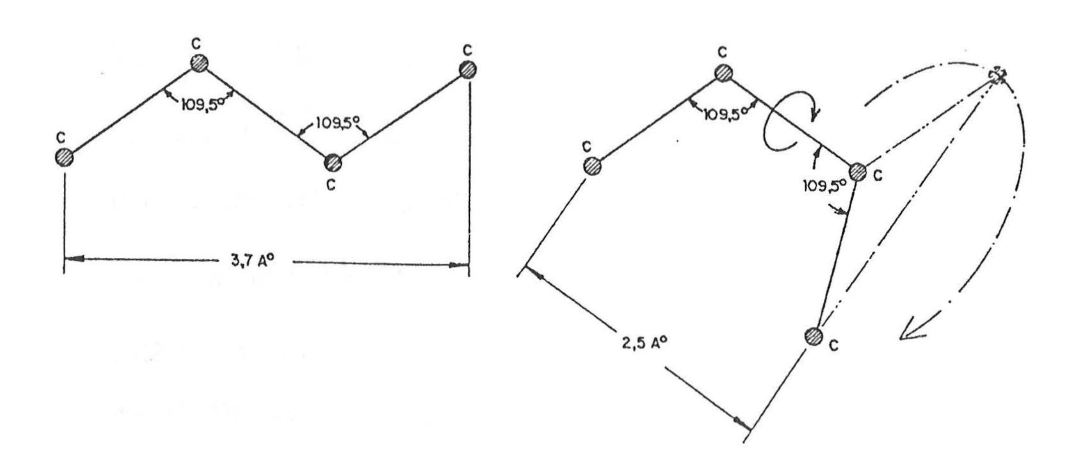
Primero, porque cada vez que oigamos que un polímero tiene un peso molecular elevado, quiere decir que el plástico tendrá unas mayores resistencias mecánicas.

Segundo, porque cuando nos digan que lo que nos ofrecen es un copolímero, poseerá mejores propiedades mecánicas que un homopolímero, y ¿cuando es un copolímero?. Muy sencillo, cuando tiene un nombre largo, como por ejemplo el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno).

A.1.4.2/ CONFORMACIÓN

Hace referencia a la rotación de los grupos laterales.

Dadas las características del enlace covalente, es posible el cambio de forma de las cadenas, permitido por el movimiento angular.



Esto es debido a que las nubes electrónicas de enlace determinan únicamente una dirección, pero son indiferentes en cuanto al movimiento angular de cada par de átomos entre sí.

Esta posibilidad de rotación de cada pareja de átomos produce modificaciones en la forma de las moléculas lineales, siempre que la temperatura sea suficientemente elevada para permitir movilidad. En los polímeros espaciales, dado el nivel de interrelación tridimensional existente, se encuentra impedida esta libertad de movimiento.

Y, como arquitectos, ¿para que nos vale este indicador?.

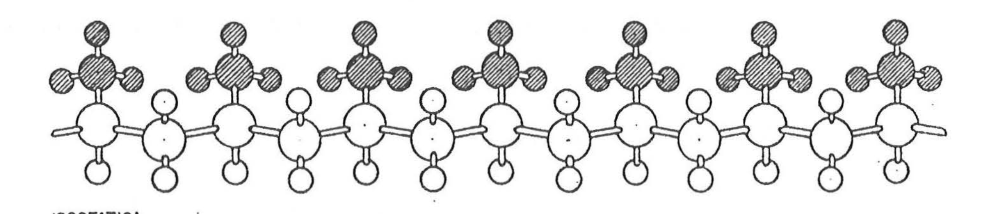
Para darnos cuenta que la estructura interna de los plásticos es muy cambiante, y con sólo la exposición a la luz solar es suficiente para modificar sus propiedades. Hay que recordar que hasta en las botellas de agua potable se indica que no deben exponerse al sol, y cuando sucede, hay que recordar el extraño sabor del agua.

A.1.4.3/ CONFIGURACIÓN

Con respecto a los grupos laterales de la cadena y posibilitados por la libertad angular de los enlaces entre carbonos, siempre que los grupos laterales sean diferentes, pueden presentarse tres tipos de ordenaciones diferenciadas. La configuración influirá posteriormente en el tipo de macroestructura de los polímeros, produciendo estados paracristalinos condicionados.

Los tres tipos de ordenaciones son las siguientes:

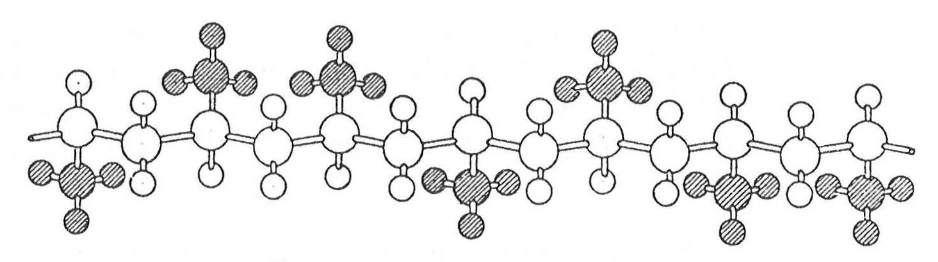
- Isotáctica, cuando los grupos laterales se encuentran diferenciados a cada lado de la cadena.



- Sindiotáctica, cuando se produce entre ellos una alternancia.

SINDIOTACTICA

- Atáctica, si su situación es puramente aleatoria.



ATACTICA

Estas tres configuraciones pueden coexistir en una misma cadena molecular.

La repulsión electrostática de estos grupos entre sí está directamente relacionada con su electronegatividad; ésta, con el tamaño de los grupos laterales; provocará cambios en su estructura, siempre que exista una temperatura suficiente para permitir su movilidad, estos cambios afectarán al comportamiento mecánico de la cadena y a su posible cristalinidad.

Estos tres factores no pueden considerarse aisladamente; la constitución determina las posibles configuraciones; la conformación posibilita las configuraciones, etc.

Y, como arquitectos, ¿para que nos vale este indicador?.

Para saber si existe una adaptación de la estructura interna del plástico y el tipo de forma del producto. Por ejemplo tubos con configuración isotáctica.

De todas las posibilidades de estructuración la que influye de una manera más notable es la diferencia entre homopolímero y copolímero, porque influye en las características mecánicas del plástico de un modo más directo.

A.2/ MACROESTRUCTURA.

Ya tenemos estudiados los polímeros, ¿pero como obtenemos el sólido plástico?.

Después de la formación de las macromoléculas y antes de formar el volumen del sólido, encontramos diversas posibilidades de relacionar las moléculas entre sí.

Los polímeros pueden presentarse en tres estados distintos: amorfo, cristalino y elastomérico, que dependen tanto de las características básicas de los monómeros como de los grupos laterales existentes y de la polaridad de éstos.

Estos estados se estructuran en función de los dos principios generales que rigen la ordenación: equivalencia y mínima energía.

El principio de equivalencia hace referencia a la unidad monomérica como unidad básica.

El principio de mínima energía afecta al carácter morfológico de las macromoléculas por minimización de la energía necesaria para su estabilización.

Estos dos principios dan como resultado las relaciones electrostáticas que se establecen entre las macromoléculas y que condicionan su posición dentro del volumen del sólido. Dependiendo de la movilidad molecular y del tipo de macromolécula (homopolímero o copolímero), tenderán a formar estructuras amorfas o paracristalinas.

A.2.1/ ESTRUCTURA AMORFA

La estructura amorfa es la más usual en los polímeros y se caracteriza por no poseer orden entre las cadenas poliméricas, presentando una organización totalmente al azar.

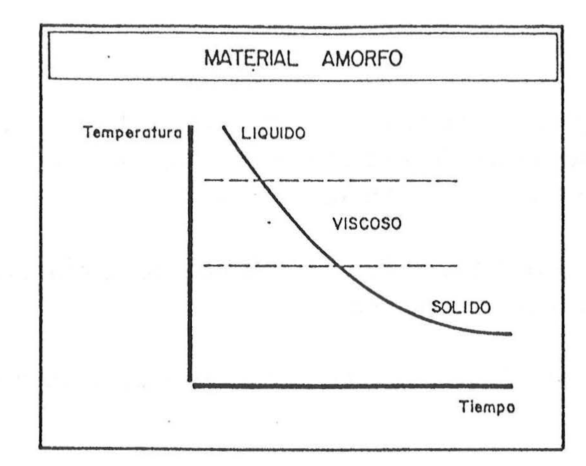
- Termoplásticos.

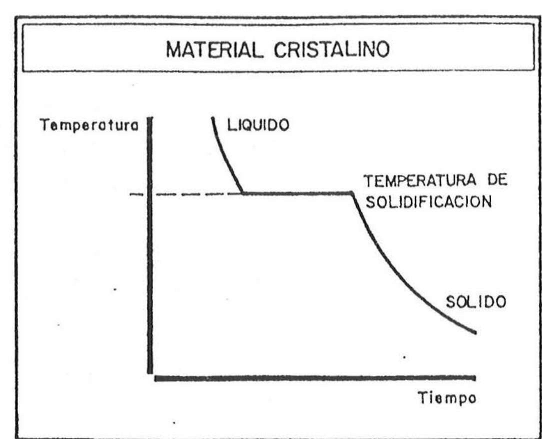
  En los polímeros termoplásticos la configuración general del sólido surge por enredamiento físico de las cadenas, que será mayor cuando mayores sean: su peso molecular, la diferencia en el tamaño de los grupos laterales y el número de ramificaciones.

  Este enredamiento de las cadenas moleculares será el responsable de los valores de resistencia del producto final; por tanto, cuanto mayor sea el estado de ramificaciones y mayor sea la diferencia entre los grupos laterales, más altos valores de resistencia mecánica se obtendrán; lógicamente éstos alcanzarán las cotas más elevadas en el caso de los copolímeros.

  Sus valores de resistencia se obtienen por pérdida de movilidad molecular, sin existir una temperatura fija de solidificación.

  Los polímeros en estado amorfo son calificables como sólidos viscoelásticos, con comportamiento directamente influenciado por la temperatura.





Este tipo de estructura permite la inclusión de cualquier elemento en su interior, siempre que no produzca ningún tipo de reacción química con el polímero, permaneciendo atrapado en la maraña molecular.

Al no poseer estructura, este sistema carece de defectos y posibilita la creación de un sólido sin vacancias ni porosidades internas, pudiendo ser transparente al no existir elementos internos que distorsionen el paso de la luz por refracciones o reflexiones.

- Termoestables.

Los termoestables pertenecen también a sólidos de estructura amorfa, diferenciándose únicamente en que sólo pueden estar una vez durante el proceso de fabricación en el estado líquido y viscoso, pero no pueden volver a él una vez reticulada la estructura en estado sólido.

En los polímeros termoestables, la configuración general del sólido surge de la propia espacialidad de la molécula, produciéndose entrecruzamientos entre ellas y rigidizando al sólido. Cuanto mayor sea el peso molecular, más resistente será el sólido, independientemente del grado de copolimeración existente.

La espacialidad molecular es responsable de los escasos valores de flexibilidad del sólido, cuya rotura sucede siempre de modo frágil, sin que la temperatura influya sobre ésta.

En las moléculas espaciales, la temperatura produce un aumento de la vibración atómica, pero no puede posibilitar su deslizamiento como sucede en el caso de los termoplásticos. Si se eleva progresivamente la temperatura acaba produciéndose la carbonización y el colapso del polímero, sin que aparezcan estados de viscosidad.

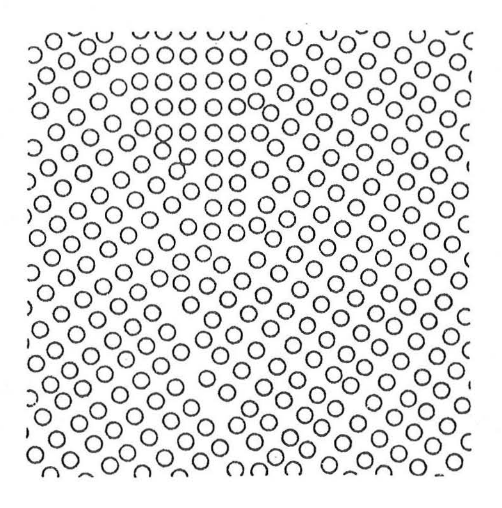
Las macromoléculas se enredan mecánicamente para producir el sólido, y la facilidad de enredarse está directamente relacionada con la longitud de las macromoléculas (peso molecular) la directriz de éstas, que puede ser lineal (homopolímeros) o irregular (copolímeros). A mayor peso molecular, mayor resistencia (un polímero sintético tiene más longitud que uno natural y por eso es más resistente). A mayor irregularidad molecular más fácilmente se producirán los

enredamientos (análogamente al pelo liso y el rizado), por tanto, a igualdad de sección de un material será más resistente un copolímero que un homopolímero.

También en la resistencia de los plásticos influyen los denominados impedimentos estéricos, que se producen cuando alguno de los monómeros que integran el polímero posee un grupo lateral de un gran tamaño en comparación con el resto. Esto hace que al intentar deslizar una macromoléculas con otras, quedan enganchados con los grupos laterales de mayor tamaño, impidiendo su movimiento, y por tanto aumentando la resistencia (como en el pelo cardado).

A.2.2/ ESTRUCTURA PARACRISTALINA

La estructura paracristalina aparece con la existencia de ordenaciones moleculares dentro de la estructura amorfa.



Ordenaciones paracristalinas dentro de una estructura amorfa

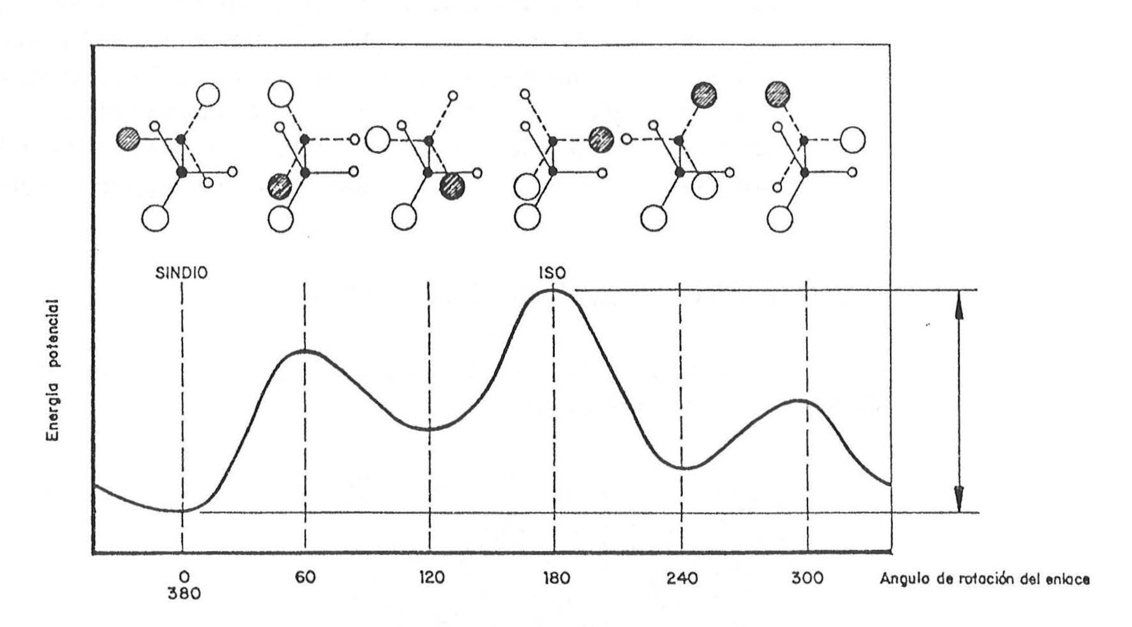
La cristalinidad de los materiales formados por enlace covalente es muy limitada, por ser un enlace direccional y, por tanto, no compacto; estas direcciones preferentes deben formarse en el paso del estado líquido (con estructura compacta) al sólido (con estructura direccional). La cristalinidad lleva aparejados grandes aumentos de volumen que son únicamente posibles mediante cambios muy lentos de estado. En el caso de los polímeros sintéticos, la forma y la organización molecular es la misma en estado líquido que en el sólido; por tanto, la posible cristalinidad no va a surgir por la organización de los átomos entre sí, que permanece inalterable en ambos estados. La cristalinidad surge en función de las organizaciones que las moléculas ejerzan entre ellas.

El principio de mínima energía es el responsable de las posibles ordenaciones estructurales, diferenciándolas en dos grupos: aquéllas propias de las moléculas y las existentes entre ellas.

A.2.2.1/ CRISTALINIDAD MOLECULAR

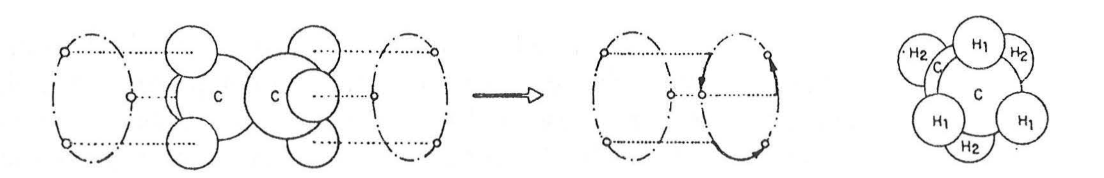
La cristalinidad intrínseca de la propia molécula está directamente condicionada por las características de los grupos laterales. Estos grupos laterales, dadas sus características de analogía de fuerza de enlace con respecto a la cadena principal de

carbonos, ejercen entre ellos una repulsión electrostática, que provoca un acoplamiento lo más alejado posible entre ellos, siempre que la movilidad molecular debida a la temperatura se lo permita.

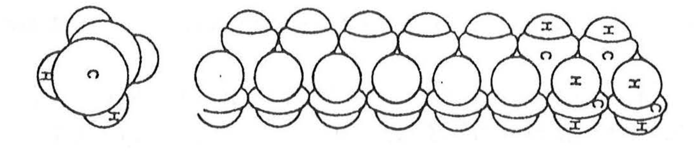


Energia necesaria para cada estructura en función de la posicionalidad de los grupos laterales segun GORDON '

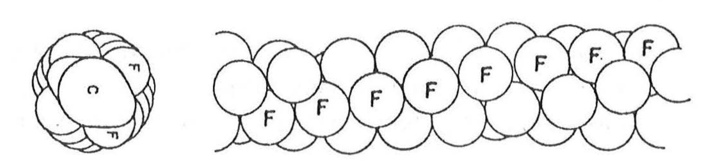
Debido a las características direccionales del enlace covalente (cuyos enlaces delimitan los vértices de un teórico tetraedro), los grupos laterales se posicionarán en el espacio de acuerdo al esquema adjunto, siempre que sean análogos y se permita la movilidad molecular.



Se produce un acoplamiento de los grupos laterales por movimiento angular y se obtiene como resultado una ordenación helicoidal en el polímero.



CADENA LINEAL



CADENA HELICOIDAL

La presencia de grupos laterales de diferente tamaño puede generar configuraciones específicas en relación con su tacticidad, como son las ordenaciones: isotáctica, sindiotáctica y atáctica, según su localización en la cadena molecular.

La cristalinidad está favorecida por las dos primeras e imposibilitada por la última.

Estas configuraciones moleculares están directamente relacionadas con los isómeros "cis", "trans" y "gauche". La forma "cis" se relaciona con la estructura isotáctica y la forma "trans" con la estructura sindiotáctica, siendo el isómero "gauche" intermedio entre ambas.

La forma "trans" que genera la ordenación sindiotáctica favorece, al posicionar alternamente los grupos laterales diferentes, una configuración molecular de directriz lineal, mientras que la forma "cis", generadora de la ordenación isotáctica, al posicionar a los grupos laterales diferentes de forma alterna, provoca una ordenación molecular de directriz curva por repulsión de éstos. Ambos casos dan lugar a un principio de cristalinidad por predominancia de forma.

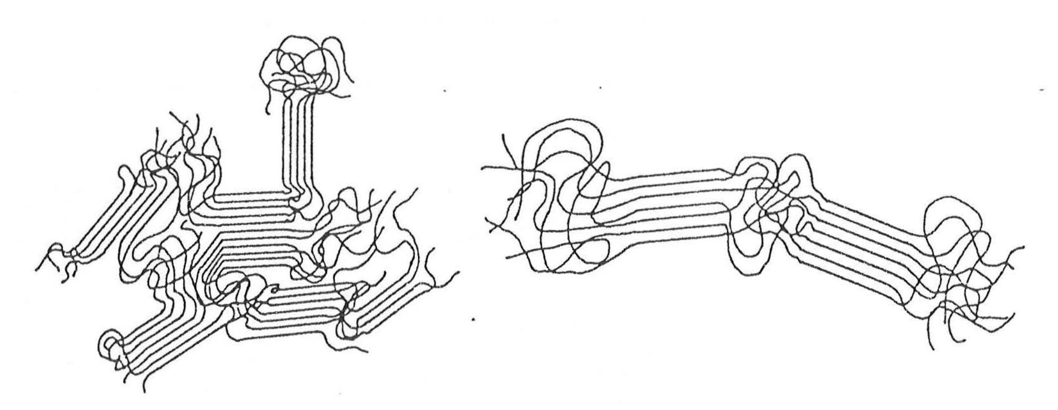
Elementos laterales	Estado cristalino condicionado.
Iguales	
Diferentes	
CONFIGURACION "CIS" ORDENACION ISOSTACTICA	ESTADO CRISTALINO CONDICIONADO
CONFIGURACION "TRANS" ORDENACION SINDIOTACTICA	ESTADO CRISTALINO CONDICIONADO

Cuando existen moléculas del tipo ramificado, se da una nueva forma de cristalinidad, consistente en un crecimiento a partir de un punto central similar a una nucleación cristalina. Esta nueva forma de cristalinidad crea volumetrías de tipo esférico denominadas esferulitas, con comportamientos exteriores muy parecidos a los del estado cristalino condicionado de las estructuras isotácticas.

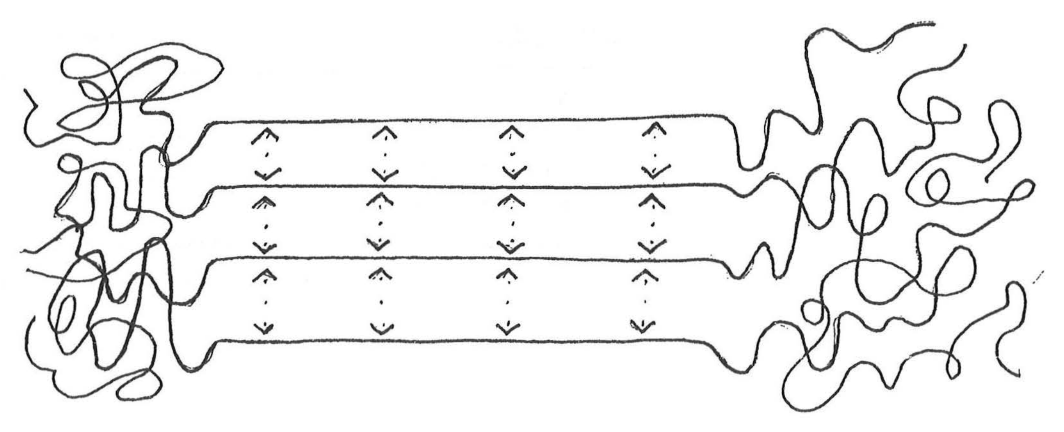
En las moléculas espaciales de los polímeros termoestables existen formas de cristalinidad por medio de ordenaciones regulares de sus moléculas, pero, debido a la trimensionalidad de los enlaces, no influyen directamente sobre el comportamiento mecánico del conjunto.

A.2.2.2/ CRISTALINIDAD MACROMOLECULAR

Además del entrelazamiento mecánico, existe entre las cadenas moleculares una relación de enlace de tipo secundario sobre la base de fuerzas de Van de Waals, causadas por las cargas electrostáticas de los grupos laterales existentes. Estas fuerzas secundarias minimizan la energía del sistema global cuando están equilibradas. En caso de grupos laterales iguales, la minimización sucederá cuando exista equidistancia entre moléculas; por tanto, existirá una tendencia a localizarse de modo paralelo en las moléculas simples, y en aquellas moléculas que posean grupos laterales diferentes, siempre que adquieran estructuras sindiotácticas.



REGIONES CRISTALINAS TIPO MICELAS



<- -> FUERZAS DE VAN DER WAALS

Estas organizaciones cristalinas se denominan micelas por analogía con las organizaciones de las arcillas. Coexisten en el interior de una masa amorfa de polímeros entremezclados con formaciones laminares.

Estas formaciones laminares pueden abarcar a la totalidad de la masa por una ordenación casi perfecta, posible únicamente desde un punto de vista teórico cuando el proceso de fabricación produce un paralelismo general de todas las moléculas en la masa fundida.

Como ejemplo de esto, todos tenemos la experiencia de cierto tipo de bolsas de plástico de grandes almacenes que todos hemos utilizado, y que cuando transportan elementos de mucho peso se rompen; como somos conscientes de ello, cuando las utilizamos, lo hacemos con una mano en las asas y otra en la parte inferior por si se rompen. En el extremo contrario tenemos unas bolsas de plástico de color blanquecino y que al arrugarlas producen un sonido similar al que produce el papel, que podemos llenarlas con elementos de gran peso y no sólo no rompen, sino que pueden llegar a estrangular la circulación sanguínea de los dedos de la mano que la sostiene. Si nos fijamos, además, la bolsa de los grandes almacenes tiene un espesor superior. La rotura de esta bolsa se produce porque está fabricada con un homopolímero y posee ordenaciones paracristalinas, mientras que la otra está fabricada con un copolímero y no posee ese tipo de ordenaciones. Los copolímeros siempre resistirán más que los homopolímeros aunque las sensaciones táctiles son más agradables en el caso de los homopolímeros.

A.2.3/ ESTRUCTURA ELASTOMÉRICA

La estructura elastomérica se caracteriza por un gran aumento de la deformación ante acciones exteriores.

En esta estructura no existe ningún tipo de orden en la colocación de las cadenas moleculares, pero no puede ser considerado amorfo debido a las uniones químicas entre las moléculas. Las fibras se deforman sólo ante las acciones exteriores y recuperan el estado primitivo al cesar éstas, debido a las características de la unión.

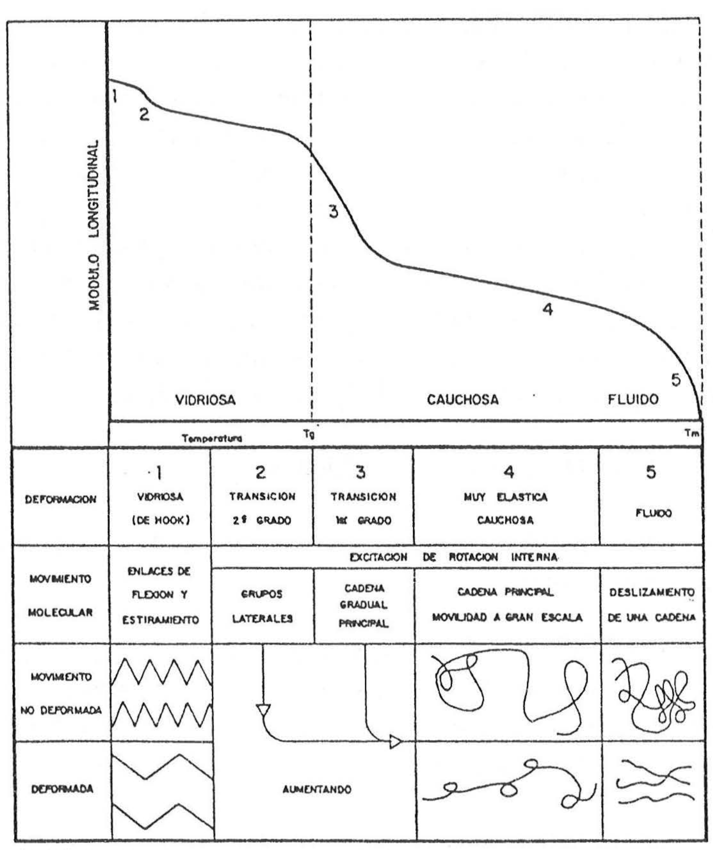
La singularidad de esta estructura es comprobable desde el momento en que no puede ser disuelta, mientras que las amorfas son solubles porque el disolvente no tiene que vencer fuertes tensiones entre las cadenas. En los sólidos cristalinos puede lograrse su disolución atacándoles con disolventes fuertes y a altas temperaturas cercanas a su punto de fusión.

A.3/ **RELACION ENTRE ESTRUCTURA Y PROPIEDADES**

A.3.1/ MOVILIDAD MOLECULAR

Debido a la naturaleza del enlace covalente, la temperatura no afectará a las características del enlace. A temperaturas elevadas los polímeros sintéticos presentan bajos valores de conductividad eléctrica y térmica, llegando a carbonizarse.

Sin embargo, debido a su estructura predominantemente amorfa, presenta un comportamiento viscoelástico muy influenciado por la temperatura, que produce importantes variaciones en su comportamiento exterior.



Movimientos de cadenas moleculares con estructura amorfa sometidas a esfuerzo a varias temperaturas

Interesa conocer el estado de temperaturas en las cuales no existe movilidad molecular y el polímero se comporta como un sólido, el intervalo de temperaturas entre las cuales se manifiestan las propiedades de flexibilidad, y aquéllas en las cuales aparecen estados de fluencia y pérdida de forma.

Los dos tipos de estructuras poliméricas (lineales y espaciales) presentan un comportamiento diferenciado, más acusado cuanto más simple es la cadena molecular, llegando en los espaciales a no manifestar estados de fluencia una vez fabricados.

- Temperatura de transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea es aquélla en la cual el sistema pasa de ser un sólido rígido con rotura frágil a un sólido viscoelástico, dando lugar a un cambio radical en su comportamiento.

El origen de este cambio radica, dentro de la molécula, en un alcance de libertad de rotación en los enlaces entre carbonos que afecta a la forma de la cadena.

A bajas temperaturas las cadenas presentan un aspecto parecido a la congelación, con imposibilidad de acoplamientos moleculares ante acciones exteriores, concentrando las tensiones y provocando la rotura frágil del material. A medida que aumenta la temperatura, el incremento de movilidad molecular permite la distribución más homogénea de tensiones internas ante acciones exteriores, produciendo como resultado un aumento de la flexibilidad mediante pequeños esfuerzos, y aparecen deformaciones plásticas permanentes por movilidad viscosa a causa de esfuerzos exteriores.

La presencia de ordenaciones paracristalinas entre la masa amorfa aumenta la resistencia, actuando como cuñas internas que dificultan el movimiento de deslizamiento de las cadenas moleculares.

Esta temperatura de transición vítrea está directamente relacionada con la estructura molecular y, por tanto, con cada una de las siguientes características:

a) Flexibilidad de la cadena polimérica, aumentando la temperatura de transición a medida que ésta disminuye.
b) Impedimentos estéricos, aumentando a medida que éstos son más numerosos y complejos.
c) Tamaño y complejidad de los grupos laterales, aumentando a medida que éstos son de mayor tamaño y más complejos.
d) Estructura de la cadena molecular, aumentando en función del grado de desorden y disminuyendo con la existencia de simetrías en los grupos laterales de cada monómero.
e) Copolimerización, variando de modo directamente proporcional a las temperaturas de transición de cada homopolímero, obteniéndose un valor medio entre ambas.
f) Peso molecular, aumentando con el incremento de éste, ya que existirá un menor número de finales de cadena, y con el incremento de la movilidad de las moléculas.

Por otra parte, la adición de líquidos a un polímero da lugar a una separación entre las cadenas y a un incremento de la movilidad general.

La temperatura de transición vítrea en los polímeros está próxima a 2/3 de la del punto de fusión.

Por ejemplo todos hemos usado un bolígrafo "bic cristal", que a temperatura ambiental rompía con rotura frágil, pero si aumentábamos la temperatura podíamos deformarlo sin romperlo. En el primer caso estábamos por debajo de la temperatura de transición vítrea, y en el segundo por encima.

Analizando el proceso en sentido inverso, se observa que durante el enfriamiento del material fundido, y al aumentar la tendencia de las moléculas a enlazarse (como consecuencia de la disminución de la movilidad molecular), aparece una reducción del volumen aparente mayor de la previsible por retracción, prosiguiendo posteriormente en menor proporción. Por consiguiente, la temperatura de transición queda determinada por un punto de discontinuidad en la curva que nos relaciona el volumen con la temperatura, siendo más acentuada en los homopolímeros.

Esta discontinuidad en la retracción del volumen es análoga a la temperatura de fusión de los materiales cristalinos; indica una fusión del material que se denomina transición de fase de primer grado. La transición de fase de segundo grado está caracterizada por la modificación en los grados de libertad de la molécula, no existiendo por debajo de ésta movimientos conjuntos de retracción.

Cómo arquitectos, ¿qué interés tiene conocer esta temperatura?.

Hemos de darnos cuenta que dependiendo del polímero, en caso de una elevación de temperaturas, como por ejemplo en estados previos de un incendio, los polímeros pueden manifestar estados viscosos, perdiendo la forma ¡ojo con los adhesivos!. Solamente nos interesará que los plásticos se encuentren por encima de la temperatura de transición vidriosa a temperatura ambienta, caso de elastómeros, juntas de dilatación, elementos constructivos que tengan que absorber vibraciones, o elementos de acondicionamiento acústico.

A.3.2/ COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO

El grado con que estos efectos ocurren depende también de otros parámetros, además del tiempo de carga y de los valores de ésta y de la temperatura.

Estos parámetros son:

- La temperatura
- La cristalinidad
- El grado de enlaces cruzados entre las cadenas
- El peso molecular

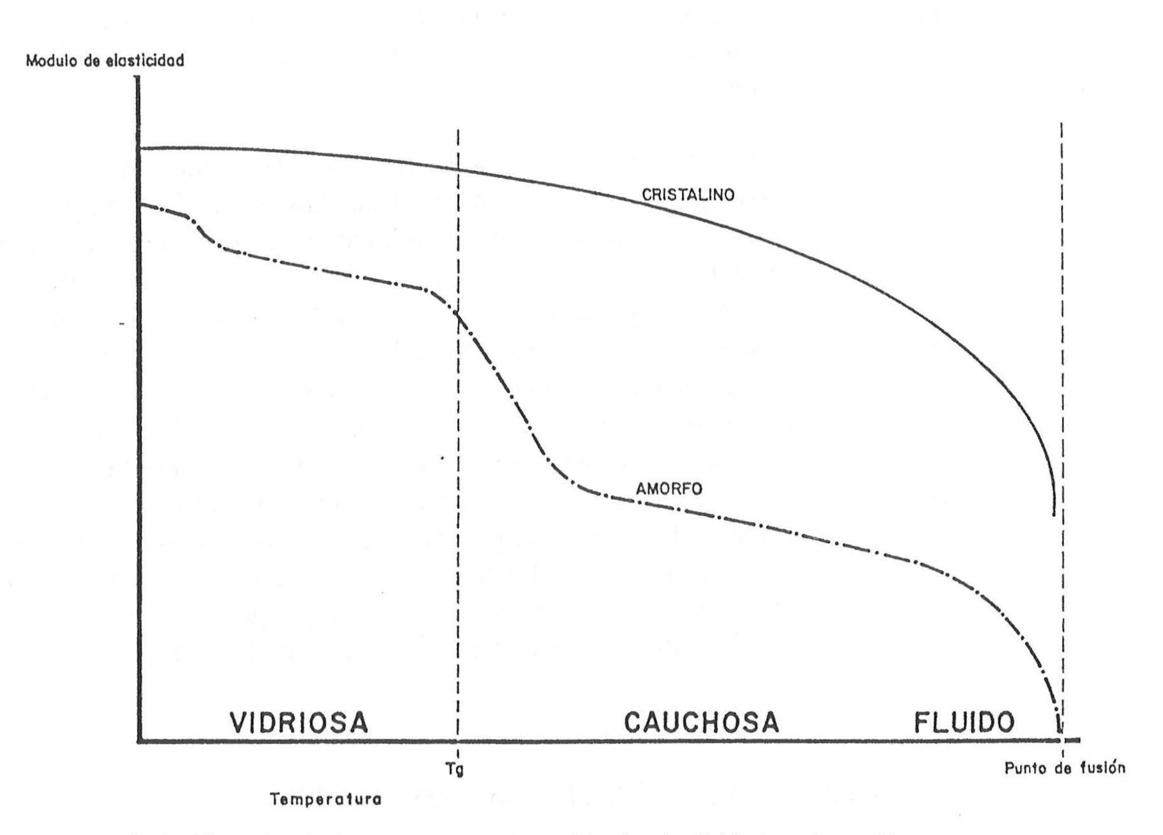
A.3.2.1/ INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

La temperatura incide directamente sobre el módulo de elasticidad del polímero, pudiendo únicamente obtenerse en la fase denominada vítrea, que puede no coincidir con la temperatura ambiente y, por lo tanto, de trabajo.

VARIACION DE LAS PROPIEDADES DE LOS TERMOPLASTICOS AL AUMENTAR LA TEMPERATURA	
AUMENTA	FLUENCIA IMPACTO ALARGAMIENTO DEFORMACION
NO VARIA	CONDUCTIVIDAD TERMICA ABSORCION DE AGUA PERMEABILIDAD DE AGUA INFLAMABILIDAD TRANSMISION DE LUZ
DISMINUYE	DUREZA RESISTENCIA RIGIDEZ RESISTENCIA ELECTRICA RESISTENCIA QUIMICA

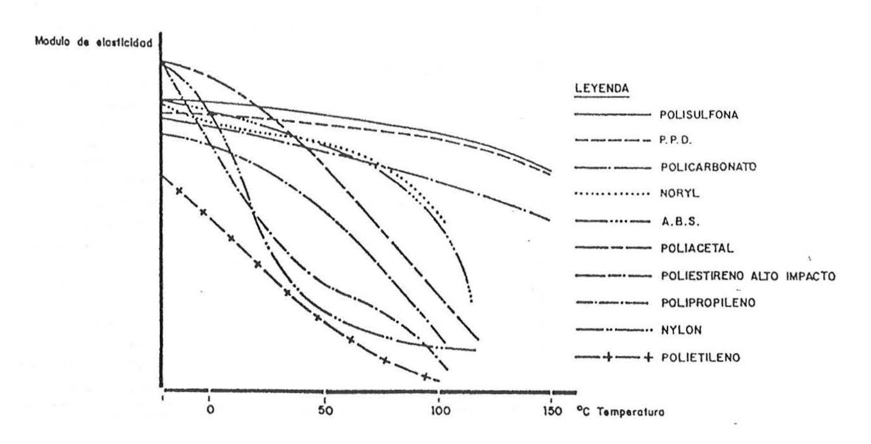
Variación de las propiedades de los termoplasticos al aumentar la temperatura

La cristalinidad existente afecta también al módulo de elasticidad, aumentando éste y permaneciendo menos alterable debido a las interferencias que producen en el flujo viscoso.



Relación entre la temperatura y el modulo de elasticidad en los polimeros.

Esta relación grafiada entre la temperatura y la variación del módulo de elasticidad, establecida de modo general, puede particularizarse para cada polímero. En la tabla adjunta se grafían algunos de ellos.



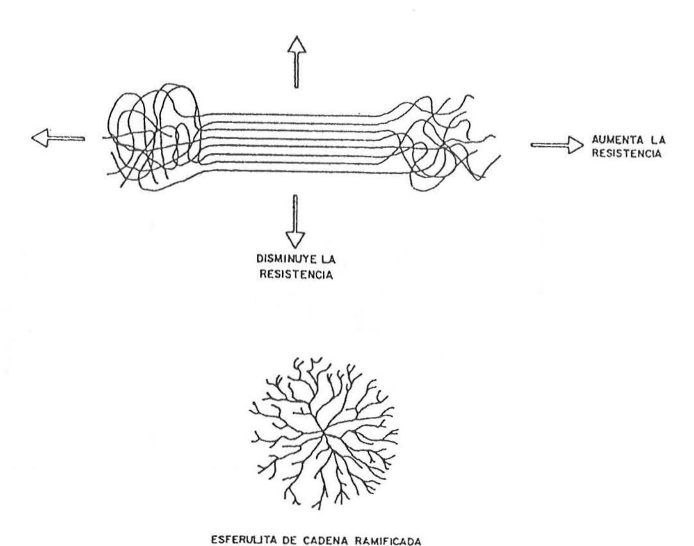
Relación entre la temperatura y el modulo de elasticidad en algunos polímeros

El comportamiento mecánico de los polímeros sintéticos es diferente, según se sometan a cargas constantes o no; por ello, no podemos aplicar los conceptos de módulo y tensión límite de trabajo constante, debido a las deformaciones anaelásticas producidas por fluencias a lo largo del tiempo, que serán mayores cuanto más próximo se encuentre la temperatura de trabajo de la de transición vítrea.

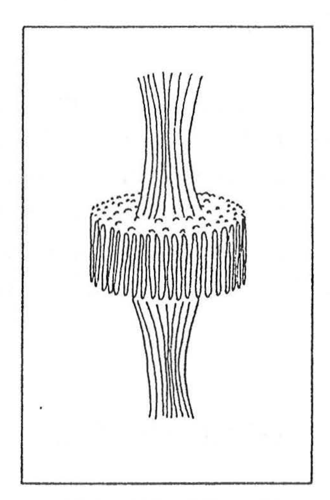
Para tiempos breves de carga sólo se producen distorsiones en los lazos moleculares, afectando a las distancias entre ellos. Según van aumentando los tiempos de carga, se va posibilitando el movimiento de entrelazamiento de las moléculas de mayor tamaño. Inicialmente esos movimientos sólo involucran a pequeños segmentos de las moléculas; pero en mayores tiempos de carga, se posibilita el reordenamiento del resto de los segmentos moleculares. Además, las tensiones internas distribuidas por las moléculas pueden producir recristalizaciones en las formaciones paracristalinas existentes. Todos estos efectos combinados van limitando el deslizamiento del resto de segmentos moleculares, produciendo su tensionamiento y deformación. El deslizamiento molecular sin rotura de ningún enlace sólo es posible, por tanto, en estados viscosos o próximos a la temperatura de transición. En polímeros sólidos (en estado vidrioso) la rotura se produce por efecto del tiempo en estados de carga próximos a la carga límite de rotura, implicando siempre la rotura de cadenas moleculares.

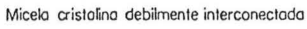
A.3.2.2/ INFLUENCIA DE LA CRISTALINIDAD

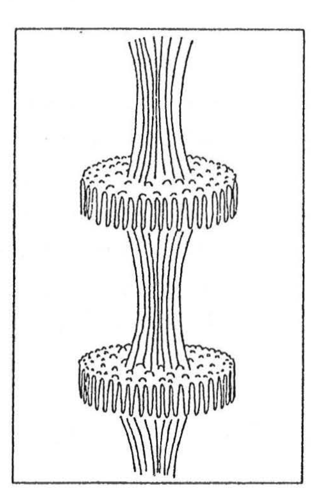
La cristalinidad laminar provoca la disminución de las resistencias mecánicas, ya que en sentido perpendicular a la directriz de las macromoléculas sólo se oponen valores de cohesión interna de tipo secundario.



Ante solicitaciones exteriores, se producen deformaciones plásticas repentinas provocadas por el deslizamiento de las cadenas de polímeros, conectados entre sí únicamente por fuerzas de Van der Waals, adquiriendo estas cristalizaciones micelares de formas parecidas al "Kebab" (Moore y Kline).




Micela cristalina debilmente interconectada

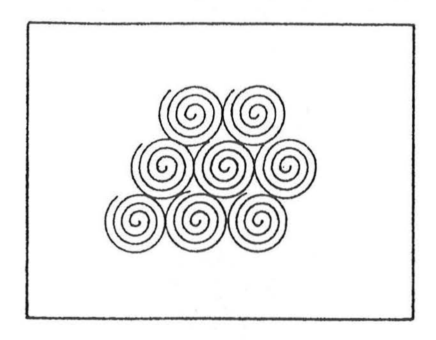


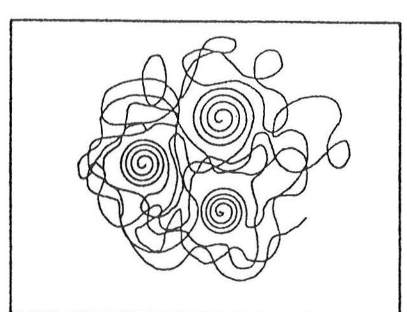
Cedimiento de la micela tipo Kebab

Para organizaciones moleculares con estructuras isotácticas, o con cristalinidad esférica en los polímeros ramificados, la organización general se realiza a base de esferoidizaciones denominadas esferulitas, que pueden coexistir con la masa de polímero con estructura amorfa o formar un sólido en base únicamente a sí mismas.

En el primer caso, el comportamiento general se verá influido por un aumento de la viscosidad y elasticidad a temperaturas de trabajo, mientras que en el segundo caso se adquirirán valores de aislamiento térmico altos al existir solamente contactos entre esferulitas por fuerzas de Van der Waals.

En ambos casos los valores de resistencia mecánica se verán disminuidos, llegando a ser prácticamente inexistentes en caso de organizaciones globales.





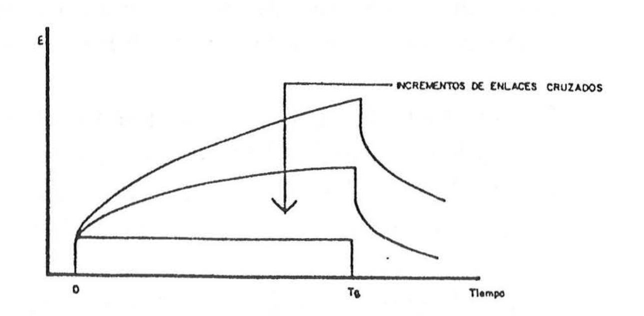
La cristalinidad lleva aparejada la pérdida de transparencia luminosa de la masa de polímero, ya que las difracciones y reflexiones preferentes ante diferentes incidencias luminosas producen interferencias internas. Estas zonas de sombras dan lugar en el caso más favorable, a elementos traslúcidos y, en el caso más frecuente, a elementos opacos.

Como conclusión, podemos afirmar que la cristalinidad lleva aparejadas disminuciones de resistencia.

La cristalinidad puede evitarse: reduciendo los tiempos de relajación en los procesos de fabricación, con el inconveniente de producir incrementos de tensiones internas no equilibradas, o produciendo interferencias estéricas que dificulten la movilidad interna. Estas interferencias se producen complicando la estructura de las cadenas moleculares, incluyendo grupos laterales muy diferenciados con configuraciones atácticas, o generando copolímeros de monómeros muy diferenciados.

A.3.2.3/ INFLUENCIA DE LOS ENLACES CRUZADOS

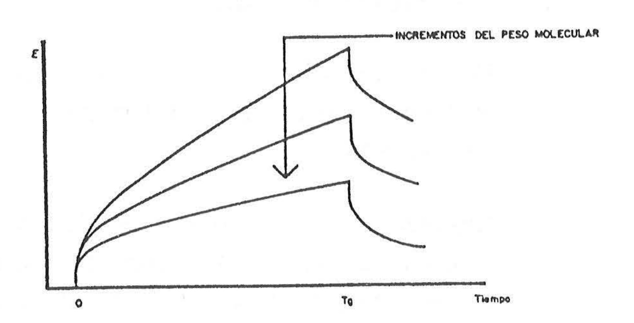
Los enlaces cruzados existentes reducen la posibilidad de deslizamiento molecular y evitan los efectos viscoelásticos. Ante tensiones internas que intentan producir deslizamientos de cadenas, los enlaces cruzados entre varias moléculas distribuyen las tensiones internas y fijan el posible movimiento molecular.



Influencia de la densidad de enlaces cruzados en la fluencia de un polimero de estructura amorfa, bajo carga constante.

A.3.2.4/ INFLUENCIA DEL PESO MOLECULAR

El aumento de peso molecular (como medida de la longitud molecular de las cadenas o de su distribución espacial) dificulta el deslizamiento de éstas, distribuyendo las tensiones internas y produciendo una disminución de los efectos viscoelásticos.



Influencia del peso molecular en la fluencia de un polímero de estructura amorfa, bajo carga constante.

En general, el aumento del peso molecular lleva aparejado un incremento de las propiedades mecánicas y de trabajo, siempre que se eviten las tensiones residuales que pueden producirse durante su fabricación.

De modo genérico, puede decirse que el aumento del peso molecular conlleva:

a) Aumento de resistencia a la rotura por tracción.
b) Aumento de resistencia a la fisuración por tracción.
c) Aumento de las tensiones residuales.
d) Aumento de la resistencia a la fluencia.
e) Reducción de la posibilidad de transformación.

De modo genérico, puede decirse que el aumento del peso molecular conlleva: un aumento de resistencia a la rotura por tracción, un aumento de resistencia a la fisuración por tracción, un aumento de las tensiones residuales, un aumento de la resistencia a la fluencia, y una reducción de la posibilidad de transformación.

A.4/ **PROPIEDADES GENERALES DE LOS POLIMEROS**

Las propiedades que poseen los polímeros son muy variadas, debido a la gran diversidad de posibilidades estructurales, tanto moleculares como macromoleculares, así como de las diversas variables y su influencia, analizadas en el capítulo anterior.

Dentro de esta variación pueden fijarse propiedades genéricas comunes, que se enuncian a continuación:

A.4.1/ PROPIEDADES FÍSICAS

- Densidad: Suele ser baja, oscilando entre 1 y 1'8 gr/cm^3, siendo menor con carácter general en los polímeros termoplásticos que en los termoestables y estando directamente relacionada con la presión de los procesos de fabricación.

A.4.2/ PROPIEDADES MECÁNICAS

- Dureza superficial: Suele ser baja; está muy relacionada con la estructura macromolecular, siendo inferior para los polímeros termoplásticos que para los termoestables.

- Resistencia: Varía mucho en función de la macroestructura y de la estructura macromolecular, siendo más resistentes las macromoléculas de constitución copolímera y las estructuras macromoleculares adaptadas a la función a desarrollar.

- Rigidez: Los polímeros termoestables presentan altos valores de rigidez, mientras que en los termoplásticos la influencia de la temperatura y el efecto del tiempo es decisiva con relación a la temperatura de transición.

A.4.3/ PROPIEDADES HIGROTÉRMICAS

- Dilatación: Es muy acentuada en los polímeros termoplásticos, conllevando posibles variaciones en la forma por encima de la temperatura de transición. En los polímeros termoestables los valores son menos acentuados, parecidos a los termoplásticos en estado vidrioso.

- Aislamiento térmico: Presentan un buen aislamiento, estando directamente relacionado con la disminución de densidad.

- Temperaturas de utilización: Varían mucho, siendo fundamental su conocimiento en los polímeros termoplásticos. En los polímeros termoestables, el margen de utilización es mayor y su límite superior está asociado con la carbonización.

- Comportamiento ante el fuego: Todos los polímeros orgánicos se carbonizan. Los termoplásticos pasan antes por estados viscosos y los termoestables no.

- Permeabilidad: Todos los polímeros son impermeables, debido a la ausencia de porosidad interna de la estructura polimérica.

A.4.4/ PROPIEDADES ÓPTICO-VISUALES

- Transmisión de la luz: Depende del grado de desorden molecular y de la existencia de vacancias, inclusiones, etc. Aumenta con el incremento del primero y la reducción de zonas que puedan producir reflexiones y difracciones de la luz.

- Refracción: Varía en función de la estructura interna, en general es parecida a la del vidrio.

B./ ADITIVOS

Debido a la estructura amorfa de los plásticos se pueden añadir productos que queden fijados entre los entrelazamientos moleculares. Estos productos podemos clasificarlos en los siguientes grupos:

- Estabilizantes
- Colorantes
- Endurecedores
- Espumantes
- Ignifugantes
- Plastificantes
- Antioxidantes
- Lubricantes
- Extendedores
- Abrillantadores
- Pigmentos fluorescentes
- Desmoldeantes
- Catalizadores
- Activadores

Estos productos dotan al material plástico de las propiedades específicas que el elemento constructivo o el proceso de transformación necesita.

B.1.1/ ESTABILIZANTES

B.1.1.1/ CONCEPTO

Los estabilizadores son componentes químicos que protegen a los polímeros contra la degradación causada por la luz, calor, oxidación y tratamiento mecánico.

En una resina no estabilizada, estos factores adversos tienden a cambiar las propiedades y limitar la utilidad de muchos polímeros.

B.1.1.2/ TIPOS DE ESTABILIZACION

a) Interna.- Es la estructura de las macromoléculas la que se modifica, generalmente por copolimerización, sustitución o adición.

b) Externa.- La aportada por las cargas, las cuales pueden ser:

b.1) Específicas de un polímero: Es el caso de cargas metálicas para el PVC.

b.2) Específicas de un mecanismo: Es el caso de antioxidantes fenólicos para reacciones de termooxidación.

b.3) Específico de una causa externa: Es el caso de absorbentes

ultravioletas para la degradación fotoquímica o de fungicidas para la degradación bioquímica.

b.4) Polifuncionales: Es el caso de carbonos negros que están en una fase antioxidante y absorbente de rayos ultravioleta

B.1.1.3/ SISTEMAS DE ESTABILIZACION

Mezclas de estabilizantes destinados a:

a) Prevenir varias causas susceptibles de intervenir durante la vida del material (por ejemplo, mezclas de estabilizantes térmicos y fotoquímicos).

b) Prevenir una sola causa (por ejemplo, mezclas de estabilizantes térmicos del PVC, o antioxidantes para los Etilénicos).

Tipos de aditivos:

a) Estabilizantes:

Para evitar la degradación del polímero.

- Protección contra la acción solar (por ejemplo, negro humo).
- Antioxidantes.

b) Cargas minerales:

Las cargas para plásticos consisten en una gran variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas que son asequibles en forma de polvo, esferas y fibras.

B.1.1.4/ ASPECTOS ESTRUCTURALES QUE DETERMINAN LA ESTABILIDAD

Las causas de degradación hay que buscarlas en la condición de macromoléculas, tanto desde el punto de vista de la estructura química de la cadena aislada como del estado de agregación.

a) Considerando la cadena aislada:

La degradación consiste en la rotura de enlaces, por tanto, un factor primordial es la *energía de enlace*.

Ejemplos:

- El tetrafluoretileno $(-CF_2 - CF_2-)_n$ es térmicamente más estable que el polietileno $(- CH_2- CH_2 -)_n$.
- Existe una fuerte disminución de la estabilidad del polifluoruro de vinilo $(- CH_2- CH_2 -)_n$ con respecto al politetrafluoretileno ya que tres enlaces C-F han sido sustituidos por enlaces C-H.

- Las siliconas (enlaces Si-O) son más estables térmicamente que los polímeros a base de cadenas carbonatadas (enlaces C-C).
- La introducción en la cadena de estructuras acromáticas se traduce en una mayor estabilidad.

En los procesos de degradación hay una competencia entre las reacciones de despolimerización y de transferencia. En esta competencia la influencia de las energías de enlace es decisiva.

Ejemplo:

- Los procesos de transferencia son más importantes en el polietileno que en politetrafluoretileno, lo que es explicable ante la mayor energía del enlace C-F.
- Cuando en este último polímero parte de los átomos de F son sustituidos por átomos de H, la contribución de la despolimerización disminuye, como sucede cuando en vez de átomos F hay átomos de C1 (PVC, enlace C-C1 más débil), caso en que la despolimerización apenas interviene en el proceso de degradación.

Aspectos de la cadena aislada e influenciada en la estabilidad:

- Rigidez de la cadena.

Se consigue con la inclusión de estructuras cíclicas que aumentan la resistencia a la deformación con el consiguiente aumento del punto de fusión y la temperatura de transición vítrea.

- Sustitución de grupos alifáticos por aromáticos.
- Existencia de ramificaciones.
- Presencia de unidades de estructura diferente en los copolímeros.
- Entrecruzamiento de cadenas.

La rigidez de la cadena depende de la densidad de los entrecruzamientos y del tipo de entrecruzamiento.

- Existencia de grupos reactivos (-NH, -OH,...) en el polímero.

b) Considerando el estado de agregación:

La cohesión entre las cadenas es un factor decisivo en la degradación.

Si la energía de cohesión fuera el único valor a considerar, sería muy fácil establecer el orden de estabilidad térmica de los polímeros. Sin embargo, es necesario tener en cuenta otros factores de gran transcendencia.

Ejemplo: La energía de cohesión del polietileno es baja, del orden de la de los elastómeros. Sin embargo, su estructura muy

simétrica favorece la cristalización y el polímero presenta características de plástico o incluso de fibra.

Desde el punto de vista químico, las interacciones fuertes entre cadenas obedecen en general a la presencia de grupos polares en su estructura como -CO; -CN; CC1; -NHCO.

Ejemplo: En el PVC los dipolos C-C1 aumentan la energía de cohesión del sistema, dando lugar a una mayor rigidez.

Otro tipo de interacción que aumenta la cohesión molecular es la posibilidad de puentes de hidrogeno.

Ejemplo: Con las poliamidas la frecuencia de puentes de H a través de los grupos (-NHCO) puede regularse introduciendo cadenas parafínicas ($-CH_2$)n.

En muchos casos las posibilidades de cristalización compensan la insuficiencia de la interacción entre las moléculas.

Ejemplo: El polietileno y en general, los polímeros cristalinos de alto punto de fusión son más estables. La resistencia a la oxidación en las regiones cristalinas es mayor que en las amorfas.

Las regiones amorfas son más susceptibles de reaccionar con agentes químicos.

B.1.2/ COLORANTES

Las sustancias que modifican la percepción de color de los objetos o imparten color a otros objetos que no lo tienen, se denominan colorantes. Ellos producen color absorbiendo o reflejando selectivamente bandas o áreas específicas de la energía luminosa que constituye la luz blanca.

Los colorantes para plásticos pueden ser de dos tipos:

B.1.2.1/ COLORANTES SOLUBLES

Son compuestos orgánicos sintéticos, solubles en la mayoría de los disolventes y en el medio al que proporcionan el color (plástico en nuestro caso). Tienen un tamaño de partícula suficientemente pequeño como para que cuando se disuelven sean totalmente transparentes. Sus características son:

- Buena transparencia
- Alto poder tintóreo
- Bajo peso específico

B.1.2.2/ PIGMENTOS

Son sólidos intensamente coloreados insolubles en la mayoría de los disolventes. En contraste con los anteriores, éstos no tienen afinidad por los materiales en los que se usan. Debido a su insolubilidad, los pigmentos deben ser uniformemente y finamente dispersados en el plástico por procedimientos mecánicos, para que proporcionen sus propiedades de forma óptima. Los pigmentos dan color, pero también difunden la luz; por otra parte, proporcionan opacidad a los plásticos.

Aunque existen grandes diferencias entre colorantes solubles y pigmentos, no es posible dar una definición exacta que diferencie unos de otros. Si tomamos el criterio de solubilidad, hay varios pigmentos que son en alguna proporción solubles en una variedad de disolventes y plásticos, y hay algunos "colorantes solubles" que son solubles en la mayoría de los disolventes convencionales, pero no lo son en plásticos.

Si tomamos el criterio de transparencia, podemos encontrar que muchos pigmentos, después de ser bien dispersados en un plástico, dan como resultado un producto completamente transparente. Lo mismo podemos decir si consideramos el peso específico. No obstante, hay que tener en cuenta que mientras los "colorantes solubles" son invariablemente de origen orgánico, los pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos. Los dos grupos de pigmentos pueden diferir ampliamente unos de otros. Los pigmentos inorgánicos son insolubles en la mayoría de los disolventes, pero la mayoría de los pigmentos orgánicos exhibe algún grado de solubilidad en unos pocos disolventes orgánicos. Los pigmentos inorgánicos son más resistentes a las temperaturas que los pigmentos orgánicos. Por otra parte, la intensidad de color es generalmente mayor en los orgánicos que en los inorgánicos. Así, según lo expuesto, los pigmentos inorgánicos se clasifican en:

- Óxidos:
  - de cromo
  - de hierro
  - de plomo rojo
- Sulfuros:
  - de cadmio
  - de mercurio
- Cromatos
- Molybdatos
- Aluminatos
- Titanatos
- Sodio-aluminio (azul ultramar)
- Cobalto
- Negro de humo
- Bióxido de titanio

Los termoplásticos al poseer macromoléculas lineales se pueden colorear con más intensidad, al contrario que los termoestables que poseen macromoléculas espaciales. Cuanto mayor sea el peso molecular más se podrán colorear, al igual que cuanto mayor sea la longitud del cabello más cosas se pueden meter entre ellos.

Por tanto, la intensidad del color puede ser un indicador para identificar un plástico termoplástico de uno termoestable.

B.1.3/ ENDURECEDORES

Son de aplicación típica en barnices y pinturas; facilitan que, después de secadas, tengan una gran dureza superficial, favoreciendo la resistencia al desgaste.

B.1.4/ ESPUMANTES

Todo material termoplástico o termoestable puede ser espumado. En función del material de partida, los materiales espumados gozarán de las mismas propiedades que aquél.

La primera idea, cuando se inició el estudio de materiales espumados, era conseguir ahorros de energía y poco peso en el producto acabado. El ahorro de energía puede ser logrado de varias formas:

- Capacidad de producción de espumas en frío, sin aportación de energía.
- Tiempos muy reducidos de fabricación, del orden de sólo algunos segundos.
- Posibilidad de utilización de los materiales espumados como aislantes térmicos

Las espumaciones pueden ser realizadas por tres procedimientos:

- Mecánicos, mediante agitación.
- Físicos, introduciendo gas a presión y volatilizando un material interno a la mezcla.
- Químicos, añadiendo agentes de expansión al material a espumar se logra una reacción química en la que se desprende gas, que al intentar escapar produce la espumación.

B.1.5/ IGNIFUGANTES

Consisten en productos con propiedades autoextinguibles, es decir, que sólo arden mientras les es aplicada llama. Suelen contener derivados halógenos u óxido de antimonio.

B.1.6/ PLASTIFICANTES

Tienen la misión de disminuir la rigidez de los materiales plásticos, dotándoles de nuevas propiedades en función de la aplicación que se vaya a dar a la pieza acabada.

Uno de los materiales plásticos a los que más comúnmente se añaden plastificantes es el policloruro de vinilo (PVC).

Uno de los materiales plásticos a los que más comúnmente se añaden plastificantes es el policloruro de vinilo (PVC), consiguiendo que a temperatura ambiental presente las mismas propiedades que tendría si estuviese por encima de la temperatura de transición vidriosa. Sólo hay un inconveniente, los plastificantes suelen evaporarse con el tiempo, perdiendo los comportamientos plásticos y, por tanto, rigidizándose.

B.1.7/ ANTIOXIDANTES

Se añaden al monómero durante la polimerización para inhibir su oxidación. Por otra parte, tienen la ventaja de evitar la oxidación de la pieza acabada y durante el proceso de transformación.

Los productos empleados como antioxidantes suelen ser:

- Fenoles
- Aminas aromáticas
- Tiofenoles

La proporción de uso suele ser de 0,1%. Es muy importante exigirles volatilidad y, como en general todos los aditivos, deben ser no tóxicos, no migrantes, etc.

B.1.8/ LUBRICANTES

Pertenecen a este grupo ciertos productos que tienen por misión facilitar el proceso de transformación de un material plástico. Pueden realizar su trabajo de dos formas distintas:

- Externamente para disminuir rozamientos con la máquina.
- Internamente para disminuir rozamientos entre las partículas de material plástico.

B.1.9/ EXTENDEDORES

Son los productos responsables de evitar la adherencia de la resina plástica con las paredes del molde.

B.1.10/ ABRILLANTADORES

Como su mismo nombre indica tienen por misión aportar brillo superficial sobre la pieza acabada obtenida a partir de la materia prima que contenga este aditivo.

B.1.11/ PIGMENTOS FLUORESCENTES

Pertenecen a este grupo determinados compuestos que tienen la propiedad de reflejar determinadas longitudes de onda próximas al ultravioleta, proporcionando de esta forma una sensación al ojo humano de gran blancura y fluorescencia.

B.1.12/ DESMOLDEANTES

No deben confundirse con los productos que en forma de "spray" son aplicados a las paredes de los moldes para facilitar la extracción de las piezas fundidas. Los compuestos a que aquí nos referimos tienen una misión parecida pero están, sin embargo, incorporados a la propia masa fundida.

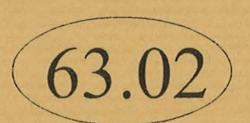
B.1.13/ CATALIZADORES

Son los agentes que provocan el entrelazamiento de las cadenas moleculares en el caso de los termoendurentes. Sin su presencia no se lograría jamás este entrecruzamiento. No llegan a formar parte del compuesto final, quedándose aparte (en estado casi libre) después de cumplida su misión.

B.1.14/ ACTIVADORES

Tienen una misión parecida a la de los catalizadores, cumpliendo la misión de agilizar el entrelazamiento de las cadenas de los termoendurentes para convertirlas en termoestables, reduciendo así los tiempos de fabricación de piezas acabadas.

CUADERNO



CATÁLOGO Y PEDIDOS EN
http://www.aq.upm.es/of/jherrera
info@mairea-libros.com

84-9728-167-5